

ANTIREFLECTING MATERIAL AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN USING SAME

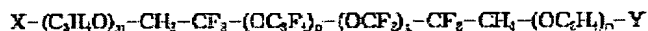
Patent number: JP6041768
Publication date: 1994-02-15
Inventor: OIKAWA KATSUYUKI; ISHIHARA TOSHINOBU;
TAKEDA YOSHIFUMI; UMEMURA MITSUO
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: **C23F1/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027;**
C09K3/00; C23F1/00; G03F7/004; G03F7/11;
H01L21/02; C09K3/00; (IPC1-7): C23F1/00; C09K3/00;
G03F7/004
- european:
Application number: JP19920217157 19920723
Priority number(s): JP19920217157 19920723

Report a data error here

Abstract of JP6041768

PURPOSE:To provide an antireflecting material which enables high precision working even on a substrate having a rugged surface by incorporating a specified fluorinated alkylpolyether compd. into the material.

CONSTITUTION:This antireflecting material contains fluorinated alkylpolyether compd. expressed by formula. In formula, X and Y are hydroxyl groups, amino groups, or hydroxycarbonyl groups, and (m), (n), (p), (q) are integers 1 to 10. This material has low refractive index as about 1.3 and can be used to form an antireflection layer which largely decreases the reflectance for light. To form a resist pattern by using this material, an antireflection layer comprising this antireflecting material is formed as the upper layer of the photoresist layer. After the resist layer is exposed, this antireflecting layer is removed. Thereby, a fine resist pattern with high dimensional accuracy and precision can easily be formed at high productivity and reproducibility.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41768

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 F 1/00	1 0 2	8414-4K		
C 0 9 K 3/00		U 8517-4H		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-217157

(22)出願日 平成4年(1992)7月23日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 及川 勝之

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 竹田 好文

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光反射防止性材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 フォトレジスト層の上層として下記一般式

(1) で表されるフッ素化アルキルエーテル化合物を含む*



(式中、X及びYはそれぞれ同一又は異種の水酸基、ア

ミノ基もしくはヒドロキシカルボニル基であり、m、

n、p、qは1~10の整数である。)

【効果】 凹凸を有する基板表面上にも高精度の微細な

*む光反射防止性材料からなる光光反射防止性膜を形成

し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止性膜

を除去することにより、レジストパターンを形成する。

レジストパターンを形成することができ、また、上記材

料を有機溶媒溶液の形態で使用する場合、フロンを使用

しないので環境問題を引き起こすこともなく、工業的に

有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるフッ素化アルキルポリエーテル化合物を含むことを特徴とする光反*



(式中、X及びYはそれぞれ同一又は異種の水酸基、アミノ基もしくはヒドロキシカルボニル基であり、m、n、p、qは1~10の整数である。)

【請求項2】 フォトレジスト層の上層として請求項1の光反射防止性材料からなる光反射防止性層を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止性層を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にフォトレジストを用いたフォトリソグラフィにおいて、凹凸のある基板上にも高精度の微細加工を可能にする光反射防止性材料及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、半導体集積回路の高集積化、高密度化に伴い、パターン形成プロセスにおけるパターン寸法の高精度化が要求されている。各種微細パターンの形成には、フォトレジストを所望のパターン形状に露光し、現像することによってレジスト像を得るフォトリソグラフィと呼ばれる方法が一般に用いられている。

【0003】しかしながら、基板に凹凸がある場合、段差部分でフォトレジスト層の膜厚が変動するために光干渉の影響を受け、従ってレジスト像の寸法精度が低下し、このことにより、正確なサイズにパターン加工ができないだけでなく、合わせ露光のためのアライメントマークの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるという問題もある。

【0004】そこで、基板表面の凹凸によって生じる上記問題点を解決したパターン形成法として、多層レジスト法(特開昭51-10775号公報等)、ARC(レジスト下部に形成した反射防止膜)法(特開昭59-93448号公報)、ARCOR(レジスト部に形成した反射防止膜)法(特開昭62-62520号公報)などが提案されている。

【0005】しかし、多層レジスト法は、レジスト層を2層又は3層形成した後、パターン転写を行うことによってマスクとなるレジストパターンを形成する方法であるので工程数が多く、このため生産性が悪く、また中間*



(式中、X及びYはそれぞれ同一又は異種の水酸基、アミノ基もしくはヒドロキシカルボニル基であり、m、n、p、qは1~10の整数である。)

【0012】即ち、上記フッ化アルキルポリエーテル化合物は、フッ素含有率の高い低屈折率(約1.3)の化

* 射防止性材料。

【化1】

※層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題がある。

【0006】また、ARC法は、レジスト層の下部に形成した光反射防止性膜をエッチングする方法であるため、寸法精度の低下が大きく、エッチング工程が増えるため生産性も悪くなるという問題がある。

【0007】これに対し、ARCOR法は、レジスト層の上部に透明な光反射防止性膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、簡便かつ微細で、寸法精度及び合わせ精度が高いレジストパターンを形成することができる方法である。このARCOR法では、光反射防止性膜としてパーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン等のパーフルオロアルキル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることによって、レジスト層-光反射防止性膜界面における反射光を大幅に低減させ、このことによってレジスト像の寸法精度の向上を計るものである。

【0008】しかしながら、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いので塗布膜の厚さを制御するためにフロン等の希釈液で希釈して用いているが、現在、フロンは環境保護の観点からその使用が問題となっており、また、上記パーフルオロアルキル化合物は成膜の均一性に問題があり、光反射防止性膜として十分な性能を有するものではない。

【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成するための光反射防止性膜材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

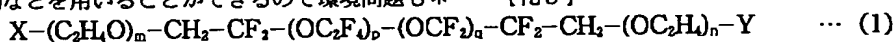
【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で表されるフッ素化ポリエーテル化合物を光反射防止性膜材料として使用することにより、入射光の損失なしにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法精度を防止し得ることを知見した。

【0011】

【化2】

合物であるが、この化合物を含む材料でレジスト層の上層として光反射防止性層を形成した場合、光の反射率を大幅に低減することができるのでレジスト像の寸法精度を向上させることができ、また、屈折率が約1.3であっても塗膜が不可能又は塗膜均一性が悪い材料では、基

板全面で光反射防止効果を得ることはできないが、上記一般式(1)で表される化合物を含む材料は、はじき、むら塗り等がほとんど生じることがなく塗膜均一性に優れているので、レジスト層の上層として塗布し、光反射防止性層を形成した場合、基板全面において安定した反射防止効果を得ることができることを見出した。しかもこの材料は、特開昭62-625620号公報で光反射防止性膜の材料として提案されているパーフルオロアルキル化合物とは異なって分子中にポリオキシエチレン単位を含み、分子末端に水酸基又はヒドロキシカルボニル基を有することから、希釈液としてフロンを用いる必要がなく、アルキルポリエーテル化合物又はフッ素化アルキル化合物などを用いることができるので環境問題も*



【0016】ここで、X及びYはそれぞれ同一又は異種の水酸基、アミノ基もしくはヒドロキシカルボニル基である。また、m、n、p、qは1~10の整数であるが、特に4~8であることが好ましい。

【0017】本発明の光反射防止性材料は上記フッ素化アルキル化合物を単独で用いてもよく、アルキルエーテル化合物やフッ素化炭化水素などの有機溶媒で希釈し、回転注型可能な光反射防止性材料として用いることもできる。この場合、これら有機溶媒100部(重量部、以下同じ)に対して上記一般式(1)で表されるフッ素化アルキル化合物1~10部を溶解させることが好ましい。

【0018】ここで、溶媒として用いるアルキルポリエーテル化合物としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0019】また、フッ素化炭化水素としては、ヘキサフルオロ-m-キシレン、トリフルオロトルエン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロ酢酸エチルなどが挙げられる。

【0020】本発明の光反射防止性材料を用いたレジストパターンを形成するには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィ工程により行うことができる。まず、ケイ素ウェハー等の基板1上にスピンコート等の方法でフォトレジスト層2を形成し、このフォトレジスト層2の上に本発明の光反射防止性材料をスピンコート等の方法で塗布して光反射防止層3を形成し、光反射防止性膜3に波長200~500nmの紫外線4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図3(c)においてA部分を露光し、次いで光反射防止層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる。

【0021】この場合、光反射防止層3は、500~900Åの厚さ、特に365nmの露光光の場合700Å

*解決できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0013】従って、本発明は、上記一般式(1)で表されるフッ素化アルキルエーテル化合物を含むことを特徴とする光反射防止性材料、及びフォトレジスト層の上層としてこの光反射防止性材料からなる光光反射防止性膜を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止性膜を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0014】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の光反射防止性材料は、下記一般式(1)で表されるフッ素化アルキルエーテル化合物を含むものである。

【0015】

【化3】

程度の厚さに形成することが好ましい。また、この光反射防止層3の除去は、希釈剤として使用されているアルキルポリエーテルやフッ素化炭化水素等を用いてティッピングやスピンリンス処方等を用いることができる。

【0022】なお、フォトレジスト層2としては、ポジ型レジストとすることが有効である。

【0023】ここで、本発明の光反射防止性膜の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光 I_0 が空気-レジスト層界面でかなりの反射 I_{r1} が起こり、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基板界面で反射 I_{r2} し、この反射光 I_{r2} がレジスト層-空気界面で再度反射 I_{r3} することが繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0024】これに対し、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の光反射防止性膜3を形成することにより、入射光 I_0 の空気-光反射防止性膜界面での反射 I_{r1} 、反射防止性膜-レジスト層界面での反射 I_{r2} 、レジスト層-反射防止性膜界面での反射 I_{r3} 、反射防止性膜-空気界面 I_{r4} 界面での反射 I_{r5} を低減し得る。このように、 I_{r1} 、 I_{r2} を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また I_{r3} 、 I_{r4} を低減し得るのでレジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

【0025】即ち、反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると、光反射防止性膜の屈折率 n' を \sqrt{n} 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の奇数倍に近付ける程、この反射防止の反射率(振幅比)は低減する。従って、この場合、レジスト材料としてフェノールノボラック系の材料を用いると、その屈折率は約1.7であり、一方上記式(1)の化合物の屈折率は約1.3であり、更に波長365nm(i線)の光を用いる場合、光反射防止性膜の最適膜厚は約700Åであるから、かかる条件において、式(1)の化合物を用いた場合における上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に発揮されるものである。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0027】【実施例、比較例】フッ素化アルキルポリエーテル化合物として下記式(2)で示すフルオロリン*

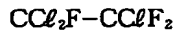


(式中、m, n, p, qは1~10の整数である。)

【0029】また、パーフルオロアルキルポリエーテル化合物として下記式(3)で示すフォームリン(モンテフルオス社製)1.5gを下記式(4)で示すフレオン※



(式中、m, nは上記と同様である。)



... (4)

【0031】フォトレジスト材(東京応化工業(株)製, THMR i p l 800)を用いて、温度90℃で90秒間ブリベークした厚さ1μmのレジスト膜が形成されている6インチウェハの中心部分にサンプル1、サンプル2をそれぞれ静かに注ぎ、初めに300rpmで3秒間、その後4000rpmで20秒間ウェハを回★

★転させ、光反射防止性膜をレジスト膜上に形成し、この光反射防止性膜の膜厚を光学干渉膜厚計を用いて測定した。この場合の結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	実 施 例	比 較 例
平均膜厚 (Å)	700	700
最大膜厚 (Å)	730	830
最小膜厚 (Å)	660	560

【0033】次に、i線ステッパーで、1ショット4mm平方の領域内を露光量を変えてステッピング露光し、その後ヘキサフルオロ-m-キシレンでリンスし、光反射防止性膜を剥離した。次いで、温度110℃で90秒間ポストエクスポージャーベークし、現像液(東京応化工業(株)製, NMD-W)を用いて温度23℃で65秒間静止バドル現象を行い、純水でリンスした。

【0034】レジスト膜が完全に除去される露光量をE t hとし、フォトレジストの膜厚の変動に対するE t hの変動の大きさから光干渉効果の大きさを求めた。結果を図4に曲線P(実施例)及び曲線Q(比較例)で示す。

【0035】図4に示した結果から、本発明の光反射防止性材料でフォトレジスト膜の上層として光反射防止性膜を形成した場合、レジスト膜に変動に対してE t hが安定していることがわかる。

【0036】

【発明の効果】リソグラフィ技術において、本発明の

光反射防止性材料を用いて光反射性層をフォトレジスト膜の上層として形成することにより、凹凸を有する基板表面上にも高精度の微細なレジストパターンを形成することができ、また、上記材料を有機溶媒溶液の形態で使用する場合、フロンを使用しないので環境問題を引き起こすこともなく、工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光反射防止性材料を用いたリソグラフィ工程の一例を示す工程図である。

【図2】レジスト層上に光反射防止性層を形成しない場合の光反射を示す説明図である。

【図3】本発明による光散乱低減効果を説明する説明図である。

【図4】本発明の実施例及び比較例におけるレジスト膜の厚さとレジスト膜が完全に除去される露光量との関係を示すグラフである。

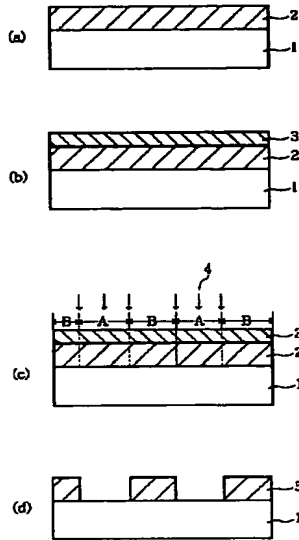
【符号の説明】

1 基板

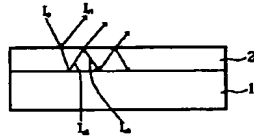
- 2 フォトリソスト層
3 光反射防止性材料

- * 4 紫外線
* 5 レジストパターン

【図1】



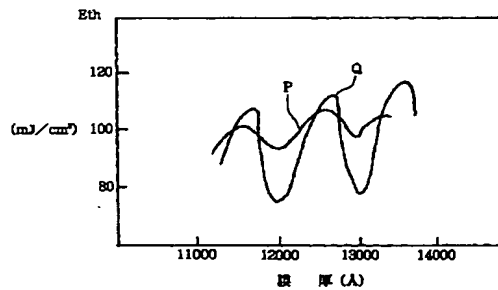
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 梅村 光雄
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.